

Fils, fibres, filaments en matière synthétique ignifugée

5

La présente invention concerne les fils, fibres ou filaments en matières thermoplastiques et leur fabrication.

Elle concerne plus particulièrement les fils, fibres, filaments présentant des propriétés de 10 résistance au feu élevées et des procédés de fabrication de ces articles.

Dans le domaine de l'habillement, des revêtements de surfaces telles que mur, sol, 15 plafonds ou autres, les fils, fibres ou filaments en matière thermoplastique sont de plus en plus utilisés pour la réalisation d'articles tels que des tissus, tricots, non tissés, surfaces tuftées ou analogues.

Pour certains emplois, il est demandé à ces articles de présenter des propriétés de résistance au feu, ou d'ignifugation de plus en plus élevées.

20 Par résistance au feu, on entend principalement une propriété d'extinction et de non propagation de la combustion de l'article. Cette propriété est notamment illustrée par des tests normalisés comme, par exemple, pour mesurer cette propriété sur des articles moulés, le test appelé "UL94" ("Underwriters Laboratories"), ou pour les articles textiles, c'est à dire des surfaces tissées, tricotées, tuftées, flockées ou non tissées, des tests tels 25 que celui décrit dans la norme EN533, la norme NF G07-128 de décembre 1978, la norme ADB0031 publiée le 22/02/2001, la norme AITM 2.0007 B, la norme AITM 2. 0003 ou les normes NF P92.504/501/503/507 applicables notamment dans le domaine du bâtiment.

30 De nombreuses techniques ont été proposées pour fabriquer des articles ignifugés à partir de fils, fibres ou filaments en matière synthétique.

Ainsi, il a été proposé d'ajouter des composés organophosphorés dans la matière thermoplastique avant la transformation en fils ou fibres.

Toutefois, l'addition de tels composés est difficile à réaliser car la température de transformation des matières thermoplastiques est très élevée, généralement supérieure à 250 °C. De plus, l'addition de ces additifs dans un milieu visqueux, à haute température limite fortement le choix des additifs convenables.

Il a également été proposé de traiter les articles ou surfaces par des compositions ou apprêts contenant des composés ou additifs ignifugeants qui se déposent à la surface des fils ou fibres constituants les dits articles ou surfaces ou sont emprisonnés dans la structure de ces articles.

Toutefois, cette solution demande un traitement spécifique des surfaces et surtout les composés ainsi déposés ou emprisonnés sont susceptibles d'être éliminés lors des opérations de nettoyage des articles ou surfaces.

Un des buts de la présente invention et de remédier à ces inconvénients en proposant des fils, fibres ou filaments en matière thermoplastique présentant des propriétés de résistance au feu élevées et permanentes. En outre, le procédé de fabrication de ces fils, fibres et filaments est conventionnel et permet d'utiliser de nombreux additifs d'ignifugation qui ne pouvaient être mise en œuvre dans les techniques de l'art antérieur.

Un des premiers objets de l'invention est de proposer un fil, fibre, filament en matière polymérique comprenant un additif à propriétés ignifugeantes constitué par au moins des particules d'un substrat solide sur lequel est adsorbé un composé ignifugeant.

Par adsorbé, on entend que le composé ignifugeant est lié au moins temporairement au substrat solide par tout type de liaison tel qu'absorption dans la structure poreuse de la particule si celle-ci existe, mouillage ou adsorption du composé ignifugeant à la surface des particules par au moins une couche du composé ignifugeant, ou fixation ou greffage du composé ignifugeant à la surface des particules par des liaisons chimiques ou physico-chimique.

Ainsi, une telle adsorption ou fixation est facilitée par le choix d'un substrat solide présentant des propriétés de surface compatibles avec les propriétés du composé ignifugeant. Par exemple, un substrat à propriété de surface hydrophile est avantageusement associé avec un composé ignifugeant à caractère hydrophile et 5 inversement pour les composés à caractère hydrophobe.

Par ailleurs, la particule du substrat solide peut avantageusement comprendre des éléments, radicaux qui favorisent l'adsorption du composé ignifugeant à la surface de ladite particule.

10

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, la concentration pondérale en additif ignifugeant est comprise entre 0,5% et 25% par rapport au poids de composition finale, avantageusement entre 1 % et 10 %.

15 Par substrat solide, on entend, préférentiellement un substrat minéral solide à la température de transformation des matières polymériques.

20 Comme substrat minéral convenable pour l'invention, on peut citer les oxydes minéraux tels que la silice, l'alumine, la zircone, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de cérium, l'oxyde de titane, ou leurs mélanges, les composés minéraux tels que le silicate de calcium, le silicate de magnésium, les silico-aluminates alcalins.

25 Parmi ces substrats, ceux qui peuvent être dispersés dans la matière thermoplastique sous forme de particules de faible diamètre, avantageusement pour obtenir des particules dispersées présentant un diamètre inférieur à 5 µm, et encore plus avantageusement qu'au moins 80% en nombre des particules dispersées présentent un diamètre inférieur à 1µm.

30 Une telle dispersion peut être obtenue par mélange des particules présentant déjà de telles caractéristiques de taille dans la matière polymérique ou plus avantageusement par utilisation de granulés ou agglomérats de substrats qui après addition dans la matière polymérique et sous l'action des forces de cisaillement appliquées pour réaliser la dispersion se désagrègent en agrégats ou particules élémentaires.

Dans ce dernier mode de réalisation, les agglomérats ou granulés présentent, de préférence, une surface spécifique élevé et une porosité entre les agrégats ou particules élémentaires importantes pour permettre au composé ignifugeant de s'adsorber au moins à la surface des agrégats ou particules. Les agrégats ou particules peuvent également 5 présenter une porosité permettant l'absorption su composé ignifugeant.

Dans ce mode de réalisation le diamètre moyen des granulés ou agglomérats n'est pas critique et est avantageusement choisi pour pouvoir manipuler aisément l'additif à propriétés ignifugeantes, notamment lors de son addition dans la matière polymérique. En 10 outre, le diamètre moyen de ces granulés est également choisi pour faciliter l'addition et l'adsorption du composé ignifugeant, par exemple, pour éviter un collage entre les différents granulés.

A titre indicatif, des granulés de diamètre moyen D50 supérieur à 60 μ m, 15 avantageusement compris entre 80 μ m et 300 μ m sont préférés.

Parmi les substrat minéraux cités précédemment certaines silices présentent ces caractéristiques et sont donc particulièrement préférées.

20 Ainsi, certaines silices présentant la propriété de se disperser sous forme de particules ou agrégats de diamètre ou taille compris entre 0,01 μ m et 1 μ m seront préférées pour la mise en œuvre de la présente invention.

En outre, les substrats minéraux particulièrement convenables pour l'invention sont ceux. 25 dont les granulés ou agglomérats présentent une porosité et une surface spécifique élevée.

Ainsi, les substrats préférés sont ceux dont les granulés présentent un volume poreux total au moins égal à 0,5 ml/g, de préférence au moins égale à 2 ml/g. ce volume poreux 30 est mesuré par la méthode de porosimétrie au mercure avec un porosimètre MICROMERITICS Autopore III 9420, selon le mode opératoire suivant :

L'échantillon est préalablement séché pendant 2 heures en étuve de 200 °C. Les mesures sont en suite effectuées selon la procédure décrite dans le manuel fourni par le constructeur.

Les diamètres ou tailles de pores sont calculés par la relation de WASHBURN avec un 5 angle de contact téta égal à 140°C et une tension superficielle gamma égale à 485 Dynes/cm.

Avantageusement, les substrats minéraux présentant un volume poreux d'au moins 0,50 ml/g pour les pores dont le diamètre est égal ou inférieur à 1 µm sont préférés.

10

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le substrat minéral est une silice, avantageusement une silice amorphe. Les silices sont obtenues par différents procédés dont deux principaux conduisant à des silices appelées silice précipitée et silice de combustion. La silice peut également être préparée sous forme de gel.

15

Les silices présentant une surface spécifiques mesurées par la méthode TBAC supérieure à 50 m²/g sont préférées.

20 Les silices précipitées sont préférées car elles peuvent se présenter sous forme de particules agglomérées formant des granulés de taille d'au moins 50µm ou supérieur à 150µm.

25 Elles peuvent se présenter sous forme de billes ou granulés sensiblement sphériques, obtenues par exemple par atomisation, comme décrit dans le brevet européen n ° 0018866. Cette silice est commercialisée sous une appellation générique de MICROPERLE. De telles silices qui présentent des propriétés remarquables de coulabilité, de dispersabilité et une capacité d'imprégnation élevée sont notamment décrites dans les brevets européens 966207, 984773, 520862 et les demandes internationales WO95/09187 et WO95/09128.

30

D'autres types de silices peuvent convenir à l'invention, comme celles décrites dans la demande de brevet français n°01 16881 qui sont des silices pyrogénées ou des silices partiellement deshydroxylées par calcination ou traitement de surface.

Ces exemples de silices utilisées comme substrat minéral solide ne sont décrits qu'à titre indicatif et comme modes de réalisation préférés. On peut également utiliser d'autres silices obtenues par d'autres procédés présentant des propriétés de porosité et de dispersabilité convenables pour réaliser l'invention.

5

Selon l'invention, l'additif ignifugeant comprend un composé ignifugeant adsorbé sur les particules de substrat minéral. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, cette adsorption est obtenue par imprégnation des granulés ou agglomérats. Cette imprégnation est réalisée par tout moyen classique et, par exemple, par mélange du substrat avec le composé ignifugeant à l'état liquide ou sous forme dispersée ou solubilisée dans un solvant. Dans ce dernier cas, le solvant sera éliminé, après imprégnation du substrat, par évaporation.

10

Par un composé ignifugeant, il faut comprendre un ou plusieurs composés ignifugeants, 15 ou un mélange de composés formant un système présentant des propriétés ignifugeantes.

Comme composés ignifugeants convenables pour l'invention, on peut citer, à titre d'exemple, l'acide méthyl-bis (5-éthyl-2-méthyl-2-oxydo-1, 2, 3 -dioxaphosphorinan-5-yl) 20 méthyle phosphonique seul ou en mélange avec l'acide méthyl (5-éthyl-2-méthyl-2-oxydo-1, 3, 2 -dioxaphosphorinan-5-yl) méthyle phosphonique, le résorcinol bis (diphényl phosphate), le bisphénol A bis (diphényl phosphate), les esters de polyphosphate.

25

A titre d'illustration, on peut citer les composés ou compositions commercialisés par la société Rhodia sous la dénomination commerciale ANTI BLAZE CU ou ANTIBLAZE CT, les dérivés des esters diphénylphosphates commercialisés par la société AKZO sous la dénomination FYROLFLEX ou la société GREAT LAKES CHEMICAL Corp sous la dénomination RHEOPHOS DP. Enfin, la société DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY commercialise des esters polyphosphates sous les appellations CR 741, CR 733 et 30 CR741S.

Comme indiqué précédemment, ces composés peuvent être imprégnés directement sur le substrat tel qu'une silice par exemple, ou mis en solution dans un solvant tel que, par

exemple, l'eau, les solvants organiques tels que les cétones, alcools, ethers, hydrocarbures, solvants halogénés, par exemple.

De préférence on utilise un agent ignifugeant liquide. Toutefois, il peut être préféré, par 5 exemple pour éviter d'imprégnier à chaud, de mettre en solution l'agent ignifugeant dans un solvant. Le substrat solide est alors imprégné par la solution obtenue. Dans ce cas, il est possible d'éliminer le solvant par séchage.

De préférence, l'imprégnation est réalisée à sec, c'est-à-dire que le composé ignifugeant 10 est ajouté progressivement sur le substrat solide pour permettre une imprégnation ou adsorption totale. Pour cela, il est nécessaire que le composé ignifugeant ou la solution du composé ignifugeant présente une fluidité suffisante. Ainsi, pour obtenir ce niveau de fluidité, cette imprégnation ou adsorption peut être réalisée à des température plus élevées que la température ambiante, et comprise dans un domaine entre 20°C et 200°C 15 de préférence inférieure à 100 °C.

Le substrat solide peut également être préchauffé dans la même gamme de température pour faciliter l'imprégnation.

20 Le séchage peut être effectué par toutes les techniques classiques connues de l'homme de l'art.

L'imprégnation peut se faire en une seule étape ou en plusieurs étapes successives.

25 La quantité d'agent ignifugeant imprégné ou adsorbé peut varier dans de grandes proportions. Toutefois, elle est limitée et au plus égal à la quantité nécessaire pour remplir le volume poreux total du substrat minéral dans le cas d'imprégnation de granulés ou agglomérats présentant une porosité. En effet, l'additif ignifugeant qui doit être ajouté à la matière polymérique doit être, de préférence, une poudre ou un solide sous forme de 30 granulés présentant une bonne fluidité pour permettre cette addition. Dans le cas d'imprégnation de particules ou agrégats, la quantité de composé ignifugeant ajouté est déterminée pour obtenir un produit solide imprégné pouvant être manipulé et ajouté à la matière polymérique. De préférence, la concentration pondérale en composé ignifugeant

dans l'additif ignifugeant est comprise entre 20.% et 70 % par rapport à l'additif ignifugeant, avantageusement entre 20.% et 50 %.

5 Selon l'invention, ledit additif ignifugeant est ajouté dans la matière polymérique. Cette addition peut être réalisée par un mélange de granulés ou de poudres de matière thermoplastique et des particules ou granulés d'additif ignifugeant, puis fusion du mélange sous agitation ou application de forces de cisaillement pour permettre la dispersion de l'additif ignifugeant et dans un mode de réalisation préféré, la désagglomération des granulés d'additif ignifugeant.

10

Toutefois, le mode préféré d'addition de l'additif ignifugeant consiste à ajouter ledit additif dans la matière polymérique à l'état fondu et à réaliser le mélange par application de forces de cisaillement. Ce mélange est avantageusement réalisé dans un dispositif à simple ou double vis sans fin.

15

D'autres additifs peuvent être ajoutés audit mélange soit simultanément soit de manière séparée, tel que des agents matifiants, de stabilisation lumière ou chaleur, des pigments ou analogues.

20 Le mélange de matière polymérique contenant lesdits additifs est alimenté dans des dispositifs de filage appelés généralement "pack de filage" comprenant en sortie de la vis sans fin, un filtre et une filière comportant un ou plusieurs trous de filière. Le fil en sortie de filière est refroidi puis renvidé sur une bobine après éventuellement avoir subi un étirage, selon les procédés classiques de fabrication des filaments.

25

La vitesse de renviedement ou de filage est avantageusement supérieure à 300 m/min et encore plus avantageusement supérieure à 1000 m/min

30 Il est également possible de réaliser les fils de l'invention avec d'autres procédés de filage tels que les filages humides consistant à alimenter une solution de la composition de matières polymériques comprenant les additifs ignifugeants dans une filière et à extraire le solvant en sortie de filière soit par évaporation soit par coagulation.

Le procédé utilisé pour la fabrication des fils est celui compatible avec la nature de la matière polymérique.

Les matières polymériques convenables pour l'invention sont celles généralement, 5 utilisées pour la fabrication des fils ou fibres synthétiques textiles, de fils, fibres, filaments pour des applications techniques, notamment les matières polymériques thermoplastiques.

Comme matière thermoplastiques convenables, on peut citer :

Les polyoléfines, les polyesters, les polyoxydes d'alkylène, les polyoxyalkylènes, les polyhalogénoalkylènes, les poly(alkylène-phtalate ou téraphthalate), les acétates de polyvinyle, les alcools polyvinyliques, les halogénures de polyvinyle, les halogénures de polyvinylidène, les polyamides, les polyimides, les polycarbonates, les polymères d'acide acrylique ou méthacrylique, les polyacrylates ou méthacrylates, ou les copolymères thermoplastiques comprenant au moins un monomère identique à l'un quelconque des 15 monomères inclus dans les polymères susmentionnés, ainsi que les copolymères et/ou mélanges.

Préférentiellement, la matrice peut être constituée d'au moins l'un des polymères ou copolymères suivants : les polyesters, les polyamides, le polyacrylamide, le polyacrylonitrile, le poly(acide acrylique), les copolymères éthylène acide acrylique, les 20 copolymères éthylène alcool vinylique, et les polymères de la même famille; les polyoléfines comme le poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène), le poly(éthylène) chloré basse densité, le poly(styrène) et les polymères de la même famille.

Les polymères particulièrement préférés pour constituer la matrice polymérique sont 25 choisis dans le groupe constitué par : le polypropylène, le polyéthylène téraphthalate (PET), tel que les polyéthylène téraphthalates comprenant au moins 80% de motifs éthylène téraphthalate, les copolymères de polyéthylène téraphthalate et d'acide iso-5-sulfonique, le polybutylène téraphthalate (PBT), le polypropylène téraphthalate (PPT), les polyamides aliphatiques, les polyamides semi-aromatiques.

30 Comme polymères particulièrement préférés de l'invention, on peut citer les polyamides semicristallins ou amorphes, tels que les polyamides aliphatiques, polyamides semi-aromatiques et plus généralement les polyamides linéaires obtenus par polycondensation entre un diacide saturé aliphatique ou aromatique, et une diamine primaire saturée

aromatique ou aliphatique, les polyamides obtenus par condensation d'un lactame, d'un aminoacide ou les polyamides linéaires obtenus par condensation d'un mélange de ces différents monomères. Plus précisément, ces (co)polyamides peuvent être, par exemple, le polyadipamide d'hexaméthylène, le polycaprolactame les polyphthalamides 5 d'hexaméthylenediamine obtenus à partir d'acide téréphthalique et/ou isophthalique tels que le polyamide commercialisé sous le nom commercial AMODEL, les polymères comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires. Les polyamides comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoiles ou H sont par exemple décrits dans les documents FR 10 3743077, FR 2779730, US 5959069, EP 0682057 et EP 0832149.

De manière préférée, le ou les polymère(s) thermoplastique(s) sont sélectionnés dans le groupe des (co)polyamides comprenant : le polyamide 6, le polyamide 6.6, le polyamide 4, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, leurs 15 copolymères et mélanges, ainsi que les polyesters comme le polyéthylène téréphthalate, le polybutylène téréphthalate, le polypropylène téréphthalate.

La matrice thermoplastique peut également comprendre des additifs, tels que des pigments, délustrants, matifiants, catalyseurs, stabilisants chaleur et/ou lumière, agents anti-bactériens, anti-fongiques, et/ou anti-acariens.

20 Les produits de l'invention sont des fils, filaments, fibres pouvant avoir un titre compris dans un grand domaine. Ainsi, ces produits peuvent avoir un faible titre, par exemple de l'ordre de 1 dtex ou moins ,jusqu'à des diamètres de l'ordre de quelques centaines de micromètres.

25 Les fils, fibres ou filaments obtenus peuvent être utilisés dans toutes applications. Plus particulièrement, ils peuvent permettre de réaliser des surfaces textiles tissées, tricotées ou tuftées des surfaces non tissées en association ou non avec d'autres fils, fibres ou filaments non ignifugées.

30 Ces surfaces textiles sont réalisées selon les techniques habituelles et connues de l'homme du métier.
Les surfaces textiles obtenues en utilisant les fils, fibres ou filaments de l'invention présentant des caractéristiques d'ignifugation améliorées.

En outre, les fils, fibres ou filaments de l'invention ainsi que les surfaces textiles obtenues avec ces fils, fibres ou filaments peuvent être traitées de manières analogues à ceux ne contenant pas d'additif ignifugeant.

5

L'invention sera mieux illustrée en référence aux exemples donnés ci-dessous à titre d'illustration uniquement.

Exemple 1 : Préparation d'un additif ignifugeant appelé A

10 La silice de grande porosité utilisée est une silice commercialisée sous l'appellation Tixosil 38X par société RHODIA ayant un volume poreux total de 3,6ml/g et un volume poreux utile de 2,0 ml/g. C'est une Silice Microperle qui possède une excellente coulabilité et qui ne poussière pas.

15 3,5 kg de silice ci-dessus sont introduits dans un mélangeur à double enveloppe de type Lödige de 20 litres. La silice est chauffée à 95°C .

Le composé organophosphoré appelé Antiblaze 1045 a été chauffé en étuve pour augmenter sa fluidité. Il est introduit dans la silice à une température de 99°C. Une 20 quantité déterminée d'Antiblaze 1045 est introduit dans la silice pour obtenir les concentrations en agent ignifugeant désirées et indiquées dans le tableau I ci-dessous.

Le produit final est ensuite tamisé sur un tamis de 1,25 mm.

25 Il se présente sous la forme d'une poudre possédant une excellente coulabilité similaire à la Silice Microperle Tixosil 38X initiale sans poussièrage du produit.

Exemple 2 : Filage de composition Polyamide contenant l'additif d'ignifugation A

30 Une poudre de Polycaprolactame présentant un Indice de viscosité de 140 ml/g mesuré dans l'acide formique à 90% à une température de 25°C est mélangée avec une quantité d'additif ignifugeant A. Le mélange de poudres est alimenté, après séchage en étuve, dans une extrudeuse bivis de diamètre 18 mm. Le mélange est fondu dans l'extrudeuse et alimenté sous pression dans une filière comprenant 10 trous de diamètre 0,4 mm et longueur 1,6 mm. Le débit

de matière dans la filière est d'environ 1,0 Kg/h. Les filaments sortant de la tête de filière sont convergés, le fil obtenu est repris sur un bobinoir présentant un vitesse de 300 m/min.

Les résultats des différents essais réalisés avec différentes concentrations de composés A sont rassemblés dans le tableau ci-joint :

5

essai	agent ignifugeant / additif ignifugeant (% poids)	Additif ignifugeant / composition thermoplastique % poids	T°C de filage	Comportement au filage	Titre dtex	Allongement (%)	Ténacité cN/tex
F1	38,65	5	265	bon	594	167	20,6
F2	38,65	10	265	bon	587	188	17,3
F3	48,58	5	251	bon	603	227	28,4
F4	48,58	10	251	bon	610	61	6,8
F5	55,75	5	251	bob	618	124	15
F6	55,75	10	251	bon	621	95	11,1

Tableau I

Exemple 4 : Filage de composition Polyamide contenant les additif d'ignifugation A

10 Une poudre de polyadipamide d'hexaméthylène diamine présentant un Indice de viscosité de 140 ml/g mesuré dans l'acide formique à 90% à une température de 25°C est mélangée avec une quantité d'additif ignifugeant A. Le mélange de poudres est alimenté, après séchage en étuve, dans une extrudeuse bivis de diamètre 18 mm. Le mélange est fondu dans l'extrudeuse et alimenté sous pression dans une filière comprenant 10 trous de diamètre 0,4 mm et longueur 1,6 mm. Le débit de matière dans la filière est d'environ 1 Kg/h. Les filaments sortant de la tête de filière sont convergés, le fil obtenu est repris sur un bobinoir présentant un vitesse de 300 m/min.

15 Les résultats des différents essais réalisés avec différentes concentrations de additif A' sont rassemblés dans le tableau II ci-joint :

essai	agent ignifugeant / additif ignifugeant (% poids)	Additif ignifugeant / composition thermoplastique % poids	T°C de filage	Comportement au filage	Titre dtex	Allongement (%)	Ténacité cN/tex
F7	38,65	5	290	bon	570	327	31,2
F8	38,65	10	292	bon	555	257	19,3
F9	48,58	5	289	bon	585	37	7,9
F10	48,58	10	289	bon	585	37	7,9
F11	61	5	299	bob	579	81	12,1
F12	61	5	297	bon	597	28	4,6

Tableau II

Revendications

1. Fils, fibres en matière polymérique caractérisés en ce que ladite matière polymérique comprend un additif à propriétés ignifugeantes constitué par au moins des particules d'un substrat solide sur lequel est adsorbé un composé ignifugeant.
2. Fils, fibres selon la revendication 1 caractérisés en ce que la concentration pondérale en additif ignifugeant est comprise entre 0,5 % et 25 % par rapport au poids de matière polymérique
3. Fils, fibres selon la revendication 2 caractérisés en ce que la concentration pondérale en additif ignifugeant est comprise entre 1 % et 10 % par rapport au poids de matière polymérique.
4. Fils, fibres selon la revendication 1 à 3 caractérisés en ce que le substrat solide est un substrat minéral choisi dans le groupe comprenant la silice, l'alumine, la zircone, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de cérium, l'oxyde de titane, ou leurs mélanges, le silicate de calcium, le silicate de magnésium, les silico-aluminates alcalins.
5. Fils, fibres selon la revendication 1 à 4 caractérisés en ce que l'additif ignifugeant dans les fils ou fibres est constitué de particules ou agrégats dont au moins 80% en nombre présentent une taille inférieure à 1µm.
6. Fils, fibres selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le substrat solide est sous forme de granulés ou agglomérats poreux, avant d'être ajoutés dans la matière polymérique.
7. Fils, fibres selon la revendication 6, caractérisés en ce que les granulés ou agglomérats présentent un volume poreux d'au moins 0,5 ml/100g.

8. Fils, fibres selon la revendication 6 ou 7, caractérisés en ce que les granulés ou agglomérats ont un diamètre moyen (D50) supérieur ou égal à 60µm.

5 9. Fils, fibres selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le substrat solide est une silice.

10. Fils, fibres selon la revendication 9 caractérisé en ce que la silice est sous forme de granulés ou agglomérats présentant une surface spécifique supérieure à 50 m²/g

10 11. Fils, fibres selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisés en ce que les granulés ou agglomérats de silice présentent un volume poreux au moins égal à 0,5 ml/g mesuré par la méthode porosité au mercure

15 12. Fils, fibres selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le composé ignifugeant est choisi dans le groupe des composés organophosphorés, la mélamine, les dérivés de mélanine.

20 13. Fils ou fibre selon la revendication 10, caractérisés en ce que les composés organophosphorés sont choisis parmi les esters polyphosphates, les esters phosphoriques, les esters phosphoniques

25 14. Fils ou fibre selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que la matière polymérique est choisie dans le groupe des matières thermoplastiques comprenant Les polyoléfines, les polyesters, les polyoxydes d'alkylène, les polyoxyalkylènes, les polyhalogénoalkylènes, les poly(alkylène-phtalate ou téréphthalate), les acétates de polyvinyle, les alcools polyvinylques, les halogénures de polyvinyle, les halogénures de polyvinylidène, les polyamides, les polyimides, les polycarbonates, les polymères d'acide acrylique ou méthacrylique, les polyacrylates ou méthacrylates, ou les copolymères thermoplastiques comprenant au moins un monomère identique à l'un quelconque des monomères inclus dans les polymères susmentionnés, ainsi que les copolymères et/ou mélanges.

30 15. Fils ou fibre selon la revendication 14, caractérisé en ce que la matière thermoplastique est choisie parmi les polyesters, les polyamides, le polyacrylamide, le

polyacrylonitrile, le poly(acide acrylique), les copolymères éthylène acide acrylique, les copolymères éthylène alcool vinylique, et les polymères de la même famille; les polyoléfines comme le poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène), le poly(éthylène) chloré basse densité, le poly(styrène).

5

16. Fils ou fibre selon revendication 14, caractérisés en ce que la matière thermoplastique est choisie dans le groupe comprenant les polyéthylène téréphthalates comprenant au moins 80% de motifs éthylène téréphthalate, les copolymères de polyéthylène téréphthalate et d'acide iso 5 –sulfonique.

10

17. Fils ou fibre selon revendication 14, caractérisés en ce que la matière thermoplastique est choisie dans le groupe comprenant le polyamide 6, le polyamide 6.6, le polyamide 4, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, leurs copolymères et mélanges.

15

18. Fils, fibre selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils comprennent des additifs choisis dans le groupe comprenant des pigments, des colorants, des agents stabilisant thermiques et/ou lumière, des agents hydrophiles, des agents hydrophobes, des agents matifiants.

20

19. Procédé de fabrication des fils ou fibres selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter l'additif à propriété ignifugeante dans la matière thermoplastique à l'état fondu, à filer ledit mélange à travers une filière à appliquer une vitesse de filage ou renviedement supérieure à 300 m/min.

25

20. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la vitesse de filage est supérieure à 300m/min

30

21. Procédé selon la revendication 16 à 18, caractérisé en ce que l'additif ignifugeant est obtenu par imprégnation de granulés ou agglomérats d'un substitut minéral par le composé ignifugeant à l'état liquide ou en solution.

22. procédé selon la des revendication 19, caractérisé en ce que la concentration pondérale de composé ignifugeant dans l'additif ignifugeant est comprise entre 20 % et 70 % en poids par rapport au poids de substrat minéral.

5 23. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que la concentration pondérale en composé ignifugeant est comprise entre 20 % et 50 %.